

(51) Int. Class.: C 07 c
FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY B 01 j

GERMAN PATENT OFFICE

(52) German Class.: 12 q 14/02
12 o, 10
12 g, 4/02

(10) **Patent Specification 1 443 329**
(11)

(21) File number: P 14 43 329.5-42 (S 78437 IV b)
(22) Application date: March 12, 1962
(43) Disclosure date: ---
(44) Laid out for inspection on: January 2, 1970

Issue priority: ---

(30) Joint priority:
(32) Date: January 10, 1962
(33) Country: Italy
(31) File number: 15295

(54) Description: A method and device for the continuous catalytic separation of alkyl aryl hydro peroxides and particularly of cumene hydro peroxide with sulfuric acid.

(41) Supplement for: ---

(42) To be removed from: ---

(71) Applicant: Società Italiana Resins S.p.A., Milan (Italy)

Representative: Vossius, Dipl.-Chem. Dr.rer.nat Volker, Patent attorney, 8000 Munich

(72) Named as inventor: Mantegazza, Attilio, Milan; Reni, Cesare, Busto Arsizio (Italy)

(56) Documents taken into account to determine the patentability:
DT-AS 1 016 270 F.A. Henglein, Basics of Chemical
DT-AS 1 064 955 Technology, 1949
DT-AS 1 112 527 Page 79, Figure 79 a
Ullmann's Encyclopedia of Industrial
Chemistry, 3rd edition, Vol. 1, 1951,
Pages 227 and 228

ORIGINAL INSPECTED
12.69 909 581/116

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

The invention concerns a method for the continuous catalytic separation of alkyl aryl hydro peroxides and particularly of cumene hydro peroxide with sulfuric acid in a homogenous reaction medium to form the respective phenols and carbonyl compounds while cooling the reaction mixture in a heat exchanger to dissipate the reaction heat and the invention also concerns a device to realize such a method.

To achieve high phenol and ketone yields with these methods, it will be necessary to carefully control the separating temperature, since the formation of secondary products increases tremendously and thus decreases the yield and since the processing of the reaction mixture becomes more difficult. The separation process may even become explosive, when the temperature increases too much.

Many attempts have been made to find solutions for the problems that occur in these very strong exothermal reactions, i.e., particularly with respect to controlling the reaction temperature; some of them were indeed successful to a certain degree, but none of them was really satisfactory.

The German patent specification 1 016 270, for example, describes a method that uses a reaction vessel fitted with a stirring and cooling device, in which a phenol that corresponds to the phenol formed during the separation to be performed is supplied and preheated; this is followed by a simultaneous yet separate supply of the hydro peroxide to be separated and of the sulfuric acid to serve as the separation catalyst and to simultaneously and continuously remove a corresponding quantity of the reaction mixture. Although this method produces relatively high yields, it is not considered very satisfactory, particularly because the phenol yield varies very much for unexplainable reasons, i.e., it varies between 92% and 97%.

The German patent specification 1 112 527 describes a method that is superior to the above-described method in that respect; however, it is not that favorable with respect to the absolute yield quantity and particularly with respect to the expensive equipment that is needed. Although it is true that the reaction temperature can be maintained accurately at $\pm 2^\circ$ with this method, this requires a series of reaction vessels and heat exchanger units fitted with expensive control devices. Furthermore, it is possible to use only strongly diluted reaction components such as a 1% to 5% aqueous sulfuric acid, thus making the reaction mixture heterogenous and making it necessary to fit all reaction vessels with effective stirring devices.

Accordingly, the task of the invention consists in the development of a method that overcomes the disadvantages of the known methods, particularly with the use of relatively few devices, and that also makes it possible to achieve an accurate and reliable control of the reaction temperature with the use of concentrated starting materials and to achieve high yields in a reliable manner and without major fluctuations.

This task is solved with a method for the continuous catalytic separation of alkyl aryl hydro peroxide and particularly of cumene hydro peroxide with sulfuric acid in a homogenous reaction medium to form the respective phenols and carbonyl compounds while cooling the reaction mixture in a heat exchanger to dissipate the reaction heat, characterized by the fact that the reaction

THIS PAGE BLANK (USPTO)

mixture is circulated through the heat exchanger and that fresh alkyl aryl hydro peroxide is added, in which case the circulation velocity of the circulating mixture is between ten and several hundred times higher than the supply velocity of the hydro peroxide measured in volume units per time unit.

In accordance with the invention, the reaction mixture is thus circulated through a heat exchanger, in which case fresh hydro peroxide is added at a supply velocity that is given in volume units per time unit and that is substantially lower than the circulation velocity of the circulating mixture. By changing this ratio accordingly, the reaction temperature can be easily maintained between the desired levels.

Furthermore, the above-mentioned invention concerns a device that permits continuous separation of alkyl aryl hydro peroxides to form the respective phenols and ketones and that consists of a heat exchanger, whose ends are - through a circulation pipe - connected to a circulation pump for the decomposition mixture to form a closed circulation system, also consists of supply lines for the hydro peroxide and the decomposition catalyst and has means to draw the reaction mixture from the circulation system at a ratio in relation to the supplied hydro peroxide and the catalyst.

Figures 1 and 2 give a schematic representation of two design samples of such a device used to realize the method in accordance with the invention.

In the device shown in Figure 1, A is a heat exchanger of the tube-bundle type, B is a circulation pipe and C is a circulation pump.

To increase the flow velocity of the reaction mixture, expressed in length units per time unit, at the inlet of pipes 1 and 2 for the hydro peroxide or the sulfuric acid, the diameter of circulation pipe B is selected substantially smaller than the diameter of heat exchanger A, i.e., at least at this location.

When putting the device into operation, a mixture that has already been separated is supplied through pipe 1 and is then quickly circulated through pump C.

The mixture is brought to the selected circulation temperature by supplying heat exchanger A with hot water through pipes 4 and 5. As soon as the selected circulation temperature was reached, concentrated sulfuric acid is fed with the help of the hydro peroxide solution and through pipe 2.

The released reaction heat is fully dissipated from the reaction mixture while in heat exchanger A, in which cooling water now circulates. The reaction mixture is removed through pipe 3 at a quantity in relation to the supplied quantity.

The temperature of the reaction mixture can be maintained within a few degrees Celsius by correspondingly setting the ratio between the flow velocity of the reaction mixture circulating in the device and the supply velocity of the hydro peroxide.

The flow velocity is approximately ten to several hundred times greater than the supply

THIS PAGE BLANK (USPTO)

velocity of the hydro peroxide, i.e., as a function of the hydro peroxide type and concentration.

The reaction can be performed at any pressure or vacuum.

According to a preferred design, the hydro peroxide is separated at a concentration of more than 70% by weight, at a ratio of 100:1 to 500:1 between the flow velocity and supply velocity, at a temperature of between 70 °C and 80 °C and under atmospheric pressure.

Since the concentration of the reactants are selected at a low level and the temperature control is very accurate, the device in accordance with the invention is very simple and safe to operate.

Figure 2 shows a second design form that is particularly suited for separating hydro peroxides, whose separation produces volatile ketones such as cumene hydro peroxide.

When using this device and operating it in a vacuum, it is possible to achieve an almost complete ketone distillation from the reaction mixture by taking advantage of the reaction heat.

To the device that is shown in Figure 2 and is filled with a mixture that has already been separated, contains no acetone and is heated to 100 °C, one adds cumene hydro peroxide through pipe 8 and preferably at a concentration of more than 70% by weight, and adds sulfuric acid as separation catalyst through pipe 7.

When the quantity of the water formed during the separation of cumene hydro peroxide amounts to less than 6% in the mixture, a sufficient water quantity is added through pipe 6 to bring the water percentage content to 6%. This lowers the boiling point of the mixture and promotes the acetone evaporation.

The separation is instantaneous. The reaction vessel is continuously evacuated to a pressure of approx. 400 Torr with the help of a jet pump (an ejector), to which it is connected through pipes 9, 11, 12 and 14.

The reaction mixture is relieved and partly evaporated in vessel E, in which case some of the reaction heat is dissipated. The vapors flow through pipe 9, mist separator 10 and then through pipe 11 to reach cooling unit H, where they are liquefied with circulating water (pipes 17, 17a) and collected in liquid form in tank I.

Between 85% and 90% of the acetone produced with the separation of hydroxy-peroxide is obtained from tank I through pipe 13 and suction pump M, i.e., at a concentration of approx. 10%, in which case the remaining 10% consists of other reaction products and particularly of cumene and water. A reaction mixture that contains almost no ketone is removed from tank E through pipe 15 and pump L. In heat exchanger D that is cooled with cooling water (pipes 16, 16a), the reaction heat is almost completely removed from the circulating reaction mixture, since the acetone evaporation consumes less than one-third of the reaction heat. As for the rest, reference is hereby made to the description of the device shown in Figure 1. The pressure in the reaction tank can vary between a few Torr and the atmospheric pressure.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

The following example explains the invention.

Example

In a device according to Figure 1 that is filled with 500% by weight of a mixture obtained from a previous separation phase, this mixture is circulated with the help of pump C in such a manner that the circulation velocity measured at any point of pipe B is 200,000% by weight or approx. 210,500 volume parts per hour.

Heat exchanger A is supplied with water at a temperature of 90 °C through pipe 4-5 until the temperature of the circulating mixture has reached 70 °C. After reaching this temperature, the hot water at 90 °C is replaced with warm water at 25 °C, while one starts to add simultaneously and through pipe 1, 970 volume parts (1000% by weight) to a solution of cumene hydro peroxide in cumene (hydro peroxide content = 81.9% by weight) and 2 parts by weight per hour of commercially available concentrated sulfuric acid (98%) through pipe 2, corresponding to a ratio of approximately 217 between the flow velocity of the circulating mixture and the feed velocity of the hydro peroxide. A reaction mixture quantity of 1002 parts by weight per hour is removed continuously through pipe 3.

The cumene hydro peroxide content in the reaction mixture remained below 0.1% by weight through the whole test duration (72 hours).

The unreacted mixture was left in the device at the end of the test for a later re-use.

The temperature was kept between 70 °C and 72 °C during the whole test duration, in which case the atmospheric pressure was maintained.

The obtained mixture was neutralized with the help of ion-exchange resins and was then divided into its components through distillation.

The phenol yield was 98% of the theoretical value and that of acetone was 96% of the theoretical value.

Patent claims

1. A method for the continuous catalytic separation of alkyl aryl hydro peroxides and particularly of cumene hydro peroxide with sulfuric acid in a homogenous reaction medium to form the respective phenols and carbonyl groups while cooling the reaction mixture in a heat exchanger to dissipate the reaction heat, characterized by the fact that the reaction mixture is circulated through the heat exchanger and fresh alkyl aryl hydroxy-peroxide is added, in which case the flow velocity of the circulating mixture is between ten and several hundred times greater than the feed velocity of the hydro peroxide, i.e., measured in volume parts per time unit.

2. A method in accordance with claim 1, characterized by the fact that the ketone obtained during the separation process is almost completely distilled from the mixture while taking advantage of the reactor heat.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

3. A device that is designed for the continuous separation of alkyl aryl hydro peroxides to form the respective phenols and ketones according to claims 1 and 2 and that consists of a heat exchanger, whose ends are - through a circulation pipe - connected to a circulation pump for the decomposition mixture to form a closed circulation system, consists of supply pipes for the hydro peroxide and the decomposition catalyst and also has means to draw the reaction mixture from the circulation system at a ratio to the supplied hydro peroxide and the catalyst.

4. A device in accordance with claim 3, characterized by the fact that a section of the circulation pipe has a diameter that is smaller than that of the heat exchanger, in which case the feed pipes enter at that section of the circulation pipe.

5. A device in accordance with claim 3, characterized by the fact that the circulation pipe runs through a blow tank that is connected to a suction and liquefaction tank for the volatile decomposition products.

One page with drawings forms a part of this document

THIS PAGE BLANK (USPTO)

DRAWING PAGE NO.:

Number: **1 443 329**
Int. Class.: **C07c**
German Class.: **12 q 14/02**
Inspection date: **January 2, 1970**

Figure 1

TO THE EJECTOR

Figure 2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(61)

Int. Cl.:

C 07 c

B 01 j

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.: 12 q, 14/02
12 o, 10
12 g, 4/02

(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

(44)

Auslegeschrift 1 443 329

Aktenzeichen: P 14 43 329.5-42 (S 78437 IV b)

Anmeldetag: 12. März 1962

Offenlegungstag: —

Auslegetag: 2. Januar 1970

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: 10. Januar 1962

(33)

Land: Italien

(31)

Aktenzeichen: 15295

(54)

Bezeichnung: Verfahren und Vorrichtung zum kontinuierlichen katalytischen
Spalten von Alkylarylhydroperoxyden, besonders Cumolhydroperoxyd,
mit Schwefelsäure

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Società Italiana Resine S. p. A., Mailand (Italien)

Vertreter: Vossius, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. Volker, Patentanwalt,
8000 München

(72)

Als Erfinder benannt: Mantegazza, Attilio, Mailand; Reni, Cesare, Busto Arsizio (Italien)

(56)

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DT-AS 1 016 270

DT-AS 1 064 955

DT-AS 1 112 527

F. A. Henglein, Grundriß der

Chemischen Technik, 1949,

S. 79, Abb. 79 a

Ullmanns Encyklopädie der technischen

Chemie, 3. Auflage, Band 1, 1951,

S. 227 und 228

ORIGINAL INSPECTED

© 12. 69 909 581/116

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum kontinuierlichen katalytischen Spalten von Alkylarylhydroperoxyden, besonders von Cumolhydroperoxyd, mit Schwefelsäure in einem homogenen Reaktionsmedium zu den entsprechenden Phenolen und Carbonylverbindungen unter Kühlung des Reaktionsgemisches in einem Wärmeaustauscher zum Abführen der Reaktionswärme und eine Vorrichtung zur Durchführung eines solchen Verfahrens.

Um bei derartigen Verfahren hohe Ausbeuten an Phenolen und Ketonen zu erzielen, muß man die Spalttemperatur sorgfältig regeln, da bei hohen Temperaturen die Bildung von Nebenprodukten stark zunimmt, wodurch die Ausbeute verringert und die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erschwert wird. Steigt die Temperatur zu stark an, so kann die Spaltung sogar explosionsartig verlaufen.

Es sind verschiedene Versuche zur Lösung der bei diesen stark exothermen Umsetzungen, besonders bezüglich der Beherrschung der Reaktionstemperatur, auftretenden Probleme bekannt, die zwar zum Teil bis zu einem gewissen Grad erfolgreich waren, von denen jedoch keine völlig befriedigen konnte.

Beispielsweise ist in der deutschen Auslegeschrift 1 016 270 ein Verfahren beschrieben, bei dem man in einem mit einer Rühr- und einer Kühlvorrichtung ausgerüsteten Reaktionsgefäß ein Phenol, das dem sich bei der durchzuführenden Spaltung bildenden Phenol entspricht, vorlegt und vorwärmt, worauf man beginnt, das zu spaltende Hydroperoxyd und die als Spalkatalysator dienende Schwefelsäure gleichzeitig, aber getrennt kontinuierlich zuzuführen und gleichzeitig kontinuierlich eine entsprechende Menge Reaktionsgemisch abzuziehen. Obwohl mit diesem Verfahren verhältnismäßig hohe Ausbeuten erzielt werden können, befriedigt es besonders deswegen nicht, weil die Phenolausbeute aus unerklärlichen Gründen verhältnismäßig stark schwankt, z. B. zwischen 92 und 97 %.

Aus der deutschen Auslegeschrift 1 112 527 ist ein dem vorstehenden Verfahren diesbezüglich überlegenes, hinsichtlich der absoluten Höhe der Ausbeute und besonders bezüglich der erforderlichen aufwendigen Vorrichtung jedoch nicht so günstiges Verfahren bekannt. Bei diesem Verfahren kann zwar die Reaktionstemperatur auf $\pm 2^\circ$ genau geregelt werden, jedoch ist hierzu eine Reihe von jeweils mit aufwendigen Regelvorrichtungen versehenen Umsetzungsgefäßen und Wärmetauschern erforderlich. Außerdem kann man nur mit stark verdünnten Reaktionsteilnehmern arbeiten, z. B. mit etwa 1 bis 5%iger wäßriger Schwefelsäure, wodurch das Umsetzungsgemisch heterogen wird, so daß sämtliche Reaktionsgefäße mit wirksamen Rührwerken ausgerüstet werden müssen.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, das die Nachteile der bekannten Verfahren überwindet, d. h. besonders mit verhältnismäßig geringem Aufwand an Vorrichtungen auch bei der Verwendung konzentrierter Ausgangsstoffe eine genaue und zuverlässige Regelung der Reaktionstemperatur gestaltet und zuverlässig und ohne nennenswerte Schwankungen hohe Ausbeuten liefert.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zum kontinuierlichen katalytischen Spalten von Alkylarylhydroperoxyden, besonders von Cumolhydroperoxyd, mit Schwefelsäure in einem homogenen

Reaktionsmedium zu den entsprechenden Phenolen und Carbonylverbindungen unter Kühlung des Reaktionsgemisches in einem Wärmeaustauscher zum Abführen der Reaktionswärme, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man das Reaktionsgemisch durch den Wärmeaustauscher im Kreislauf führt und frisches Alkylarylhydroperoxyd zusetzt, wobei die Durchflußgeschwindigkeit des umlaufenden Gemisches das Zehnfache bis das Mehrhundertfache der Zufuhrgeschwindigkeit des Hydroperoxyds, gemessen in Raumteilen je Zeiteinheit, beträgt.

Erfindungsgemäß führt man also das Reaktionsgemisch im Kreislauf durch einen Wärmeaustauscher, wobei man frisches Hydroperoxyd mit einer Zufuhrgeschwindigkeit, ausgedrückt in Volumeneinheiten je Zeiteinheit, zusetzt, die wesentlich geringer ist als die Durchflußgeschwindigkeit des umlaufenden Gemisches. Durch entsprechende Änderung dieses Verhältnisses läßt sich die Umsetzungstemperatur leicht innerhalb der gewünschten Grenzen halten.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner eine Vorrichtung zum kontinuierlichen Spalten von Alkylarylhydroperoxyden zu den entsprechenden Phenolen und Ketonen, bestehend aus einem Wärmeaustauscher, dessen Enden durch eine Umlaufleitung mit einer Umlaufpumpe für das Zersetzungsgemisch im geschlossenen Kreislauf verbunden sind, sowie Zuleitungen für das Hydroperoxyd und den Zersetzungskatalysator und Mittel zum Abziehen des Reaktionsgemisches aus dem Kreislauf im Verhältnis zum zugeleiteten Hydroperoxyd und Katalysator.

Die Fig. 1 und 2 zeigen schematisch zwei Ausführungsformen einer solchen Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens der Erfindung.

In der in Fig. 1 dargestellten Vorrichtung ist A ein Wärmeaustauscher in Rohrbündelform, B eine Umlaufleitung und C eine Umlaufpumpe.

Um die Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsgemisches, ausgedrückt in Längeneinheiten je Zeiteinheit, am Einlauf der Leitungen 1 und 2 für das Hydroperoxyd bzw. die Schwefelsäure zu erhöhen, wird der Durchmesser der Umlaufleitung B zumindest an dieser Stelle wesentlich kleiner gewählt als der Durchmesser des Wärmeaustauschers A.

Bei der Inbetriebnahme der Vorrichtung läßt man durch die Leitung 1 bereits gespaltenes Gemisch zufließen, das durch die Pumpe C rasch in Umlauf gesetzt wird.

Das Gemisch wird auf die gewählte Umsetzungstemperatur gebracht, indem man dem Wärmeaustauscher A über die Leitungen 4 und 5 Heißwasser zuführt. Sobald die gewählte Umsetzungstemperatur erreicht ist, führt man durch die Hydroperoxydlösung und durch die Leitung 2 konzentrierte Schwefelsäure zu.

Die frei werdende Umsetzungswärme wird dem Reaktionsgemisch im Wärmeaustauscher A, in dem nunmehr Kühlwasser umläuft, vollständig entzogen. Durch die Leitung 3 wird Reaktionsprodukt in der der Zufuhrmenge entsprechenden Menge abgezogen.

Durch entsprechende Einstellung des Verhältnisses der Durchflußgeschwindigkeit des in der Vorrichtung umlaufenden Reaktionsgemisches zur Zufuhrgeschwindigkeit des Hydroperoxyds wird die Temperatur des Reaktionsgemisches auf wenige Grad Celsius genau geregelt.

Die Durchflußgeschwindigkeit beträgt das Zehnfache bis das Mehrhundertfache der Zufuhrgeschwindigkeit des

Hydroperoxyds, und zwar je nach der Art und Konzentration des Hydroperoxyds.

Die Umsetzung kann bei beliebigem Druck bzw. Unterdruck durchgeführt werden.

Nach einer bevorzugten Ausführung wird das Hydroperoxyd mit einer Konzentration von über 70 Gewichtsprozent bei einem Verhältnis Durchflußgeschwindigkeit zu Zufuhrgeschwindigkeit von 100:1 bis 500:1 einer Temperatur zwischen 70 und 80 °C und unter Atmosphärendruck gespalten.

Auf Grund der gering gehaltenen Konzentration der Reaktionsteilnehmer und der genauen Temperaturregelung ist die erfindungsgemäße Vorrichtung äußerst sicher und leicht zu bedienen.

Die Fig. 2 zeigt eine zweite Ausführungsform, die sich besonders zum Spalten von Hydroperoxyden eignet, bei deren Spaltung leichtflüchtige Ketone entstehen, wie Cumolhydroperoxyd.

Diese Vorrichtung, in der bei Unterdruck gearbeitet wird, ermöglicht es, das Keton unter Ausnutzung der Reaktionswärme fast vollständig aus dem Reaktionsgemisch abdestillieren.

Der in Fig. 2 dargestellten Vorrichtung, die mit bereits gespaltenem, acetonfreiem, auf 100 °C erwärmtem Gemisch gefüllt ist, wird über die Leitung 8 Cumolhydroperoxyd — vorzugsweise mit einer über 70 Gewichtsprozent liegenden Konzentration — und über die Leitung 7 konzentrierte Schwefelsäure als Spaltkatalysator zugeführt.

Liegt die Menge des aus der Spaltung des Cumolhydroperoxyds stammenden Wassers im Gemisch unter 6 %, so wird durch die Leitung 6 genügend Wasser zugeführt, um die Wassermenge auf 6 % zu bringen. Hierdurch wird der Siedepunkt des Gemisches erniedrigt und die Verdampfung des Acetons gefördert.

Die Spaltung erfolgt augenblicklich. Das Reaktionsgefäß wird mit Hilfe einer Strahlpumpe (eines Ejektors), mit der es über die Leitungen 9, 11, 12 und 14 in Verbindung steht, dauernd auf einen Druck von ungefähr 400 Torr evakuiert.

Das Reaktionsgemisch wird im Gefäß E entspannt und teilweise verdampft, wobei ein Teil der Reaktionswärme abgeführt wird. Die Dämpfe strömen durch die Leitung 9, einen Nebelabschneider 10 und die Leitung 11 weiter zum Kühler H, wo sie durch umlaufendes Kühlwasser (Leitungen 17, 17 a) verflüssigt und im Gefäß I in flüssiger Form gesammelt werden.

Aus dem Gefäß I werden über die Leitung 13 und die Absaugpumpe M 85 bis 90 % des bei der Spaltung des Hydroperoxyds anfallenden Acetons gewonnen, und zwar in einer Konzentration von etwa 90 %, wobei die restlichen 10 % aus sonstigen Reaktionsprodukten, besonders Cumol und Wasser, bestehen. Aus dem Gefäß E wird fast vollständig acetongefreies Reaktionsgemisch über die Leitung 15 durch die Pumpe L abgezogen. Die Reaktionswärme wird dem umlaufenden Reaktionsgemisch in dem mit Kühlwasser (Leitungen 16, 16 a) gekühlten Wärmeaustauscher D fast vollständig entzogen, da die Verdampfung des Acetons weniger als ein Drittel der Reaktionswärme verbraucht. Im übrigen wird auf die Beschreibung der in Fig. 1 dargestellten Vorrichtung verwiesen. Der Druck im Reaktionsgefäß kann im Bereich zwischen wenigen Torr bis zum Atmosphärendruck liegen.

Das Beispiel erläutert die Erfindung.

Beispiel

In einer Vorrichtung nach Fig. 1, die mit 500 Gewichtsteilen eines aus einer vorhergehenden Spaltung stammenden Gemisches gefüllt ist, läßt man dieses Gemisch mit Hilfe der Pumpe C derart umlaufen, daß die an einer beliebigen Stelle des Rohres B gemessene Umlaufgeschwindigkeit 200 000 Gewichtsteile bzw. etwa 210 500 Raumteile je Stunde beträgt.

Dem Wärmeaustauscher A wird über die Leitung 4-5 Wasser von 90 °C zugeführt, bis die Temperatur des umlaufenden Gemisches 70 °C beträgt. Nach dem Erreichen dieser Temperatur wird statt des 90 °C heißen Wassers 25 °C warmes Wasser zugeführt, während man gleichzeitig über die Leitung 1 je Stunde 970 Raumteile (1000 Gewichtsteile) einer Lösung von Cumolhydroperoxyd in Cumol (Hydroperoxydgehalt = 81,9 Gewichtsprozent) und über die Leitung 2 je Stunde 2 Gewichtsteile handelsübliche konzentrierte Schwefelsäure (98 %ig) zuzuführen beginnt, entsprechend einem Verhältnis der Durchflußgeschwindigkeit des umlaufenden Gemisches zur Zufuhrgeschwindigkeit des Hydroperoxyds von etwa 217. Über die Leitung 3 werden fortlaufend 1002 Gewichtsteile je Stunde des Reaktionsgemisches abgeführt.

Während der ganzen Dauer des Versuchs (72 Stunden) liegt der Gehalt des Reaktionsgemisches an Cumolhydroperoxyd unter 0,1 Gewichtsprozent.

Am Ende des Versuchs wird das umgesetzte Gemisch in der Vorrichtung belassen, um es später wieder verwenden zu können.

Während der ganzen Dauer des Versuchs wird die Temperatur zwischen 70 und 72 °C gehalten, wobei Atmosphärendruck vorliegt.

Das erhaltene Gemisch wird mit Hilfe von Ionenaustauschharzen neutralisiert und anschließend durch Destillation in seine Bestandteile zerlegt.

Die Ausbeute an Phenol beträgt 98 % der Theorie, diejenige an Aceton 96 % der Theorie.

Patentansprüche:

1. Verfahren zum kontinuierlichen katalytischen Spalten von Alkylarylhydroperoxyden, besonders von Cumolhydroperoxyd, mit Schwefelsäure in einem homogenen Reaktionsmedium zu den entsprechenden Phenolen und Carbonylverbindungen unter Kühlung des Reaktionsgemisches in einem Wärmeaustauscher zum Abführen der Reaktionswärme, dadurch gekennzeichnet, daß man das Reaktionsgemisch durch den Wärmeaustauscher im Kreislauf führt und frisches Alkylarylhydroperoxyd zusetzt, wobei die Durchflußgeschwindigkeit des umlaufenden Gemisches das Zehnfache bis das Mehrhundertfache der Zufuhrgeschwindigkeit des Hydroperoxyds, gemessen in Raumteilen je Zeiteinheit, beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das bei der Spaltung gebildete Keton unter Ausnutzung der Reaktionswärme fast vollständig aus dem Gemisch abdestilliert.

3. Vorrichtung zum kontinuierlichen Spalten von Alkylarylhydroperoxyden zu den entsprechenden Phenolen und Ketonen nach Anspruch 1 und 2, bestehend aus einem Wärmeaustauscher, dessen Enden durch eine Umlaufleitung mit einer Umlaufpumpe für das Zersetzungsge-

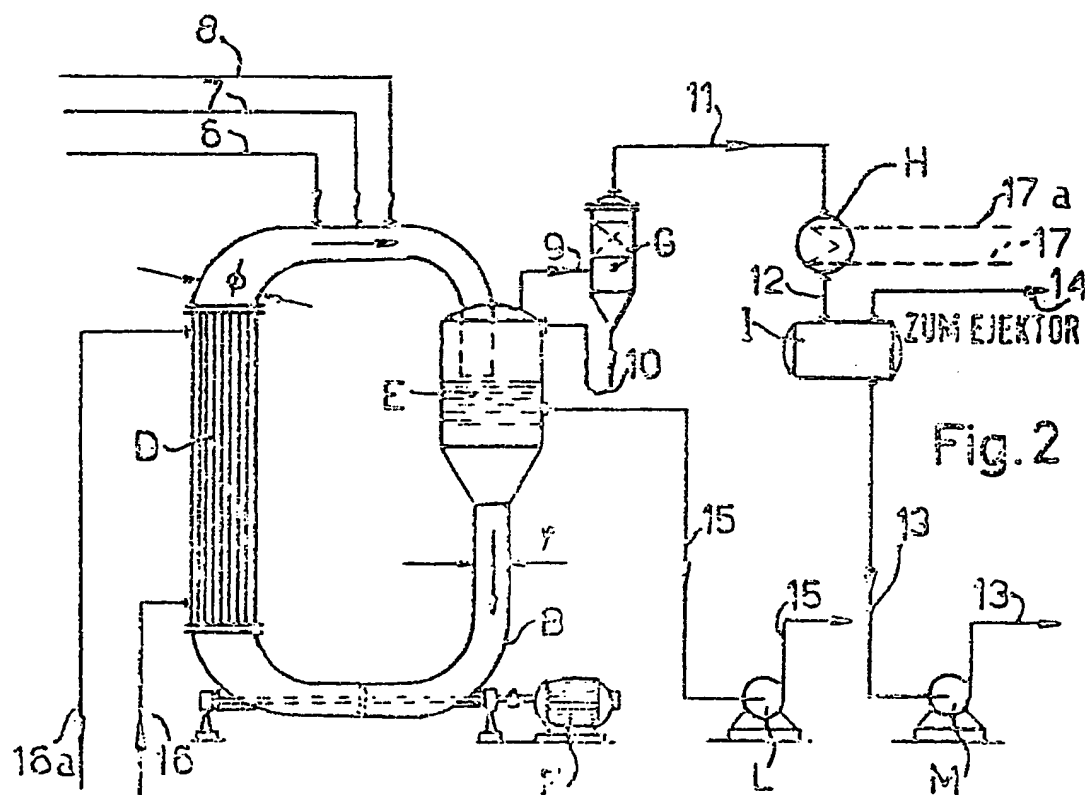
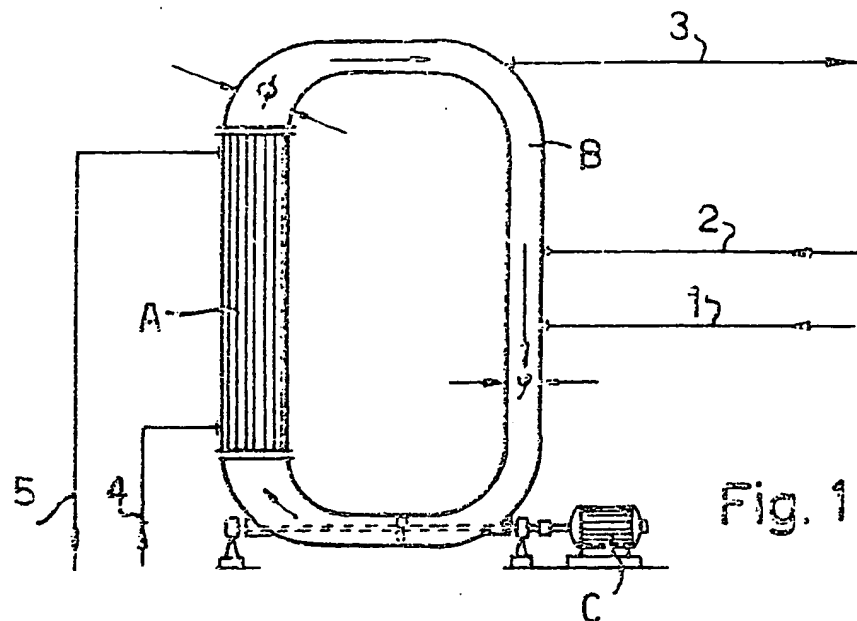
misch im geschlossenen Kreislauf verbunden sind, sowie Zuleitungen für das Hydroperoxyd und den Zersetzungskatalysator und Mittel zum Abziehen des Reaktionsgemisches aus dem Kreislauf im Verhältnis zum zugeführten Hydroperoxyd und Katalysator.

4. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der Umlaufleitung

einen kleineren Querschnitt als der Wärmeaustauscher hat, wobei die Zuleitungen in diesen Teil der Umlaufleitung münden.

5. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Umlaufleitung über ein Entspannungsgefäß geführt wird, welches an eine Absaug- und Verflüssigungsvorrichtung für die flüchtigen Zersetzungsprodukte angeschlossen ist.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen



THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)